

アルミニウムの精製に関する研究(第3報) : NaF-BaF₂-AlF₃系電解浴の密度について

著者	谷内 研太郎
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	23
号	1
ページ	35-44
発行年	1967-11-05
URL	http://hdl.handle.net/10097/32525

アルミニウムの精製に関する研究 (第3報)

NaF-BaF₂-AlF₃ 系電解浴の密度について

谷 内 研 太 郎*

Studies on the Refining of Aluminum. (III) On the Densities of the Molten Electrolytes of Sodium Fluoride-Barium Fluoride-Aluminum Fluoride System. By Kentaro TANIUCHI

The molten salts, sodium fluoride-barium fluoride-aluminum fluoride system, are known as "Hoopes' bath" in the electrolytic refining of aluminum.

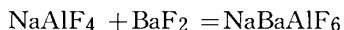
The melting points of this system were already reported by Kenji Ono and the author.

In this paper, the densities of some compositions of the above-mentioned system were determined by using a platinum sinker suspended with a fine platinum wire from a balance.

The following results were obtained:

1) The densities of molten salts ranged from 2.4 g/cc to 2.8 g/cc at 950°C. The densities increased with the increase in the content of barium fluoride.

2) In this ternary system, the compound NaBaAlF₆ is assumed to have been formed according to the following reaction:



3) When the content of barium fluoride is kept constant, the maximum density is observed at the point where the content of aluminum fluoride is in excess of cryolite composition.

4) Calculated densities, assuming the additivity of the density of each salt, accord well with measured ones.

5) In this system, the following compositions are suitable for the molten electrolyte of the refining of aluminum; sodium fluoride 25~30%, barium fluoride 30~38%, aluminum fluoride 30~38% and sodium fluoride 50~57%, barium fluoride 30~40%, aluminum fluoride 8~18%.

(Received April 15, 1967)

1. 緒 言

近年、品位 99.99%以上の高純度アルミニウムが多方面に用途を見出し、その生産量も年とともに増大している。工業的に高純度アルミニウムを製造する方法は種々提案されているが、現在操業されているのは溶融塩電解による「三層法」のみである。

筆者は以前、小野¹⁾とともにこれら電解浴のうち、Hoopes 浴および Gadeau 浴として知られる NaF-BaF₂-AlF₃ 3元系と NaF-BaCl₂-AlF₃ 3元系の融点を測定して報告した。そしてアルミニウム精製操業の目的から、これら各3元系溶融塩の低融点組成範囲について、その密度を測定し、NaF-BaCl₂-AlF₃ 3元系溶融塩については最近報告した²⁾。

今回は前報に続いて、Hoopes 浴に属する NaF-BaF₂-AlF₃ 3元系溶融塩の密度を測定した結果についてその概要を報告する。

* 芝浦工業大学金属工学科

1) 小野健二，谷内研太郎：金属誌，10 (1947)，16。

2) 谷内研太郎，佐藤敏彦：日鉱，83 (1967)，765。

2. 実験試料および実験方法

2.1 実験試料

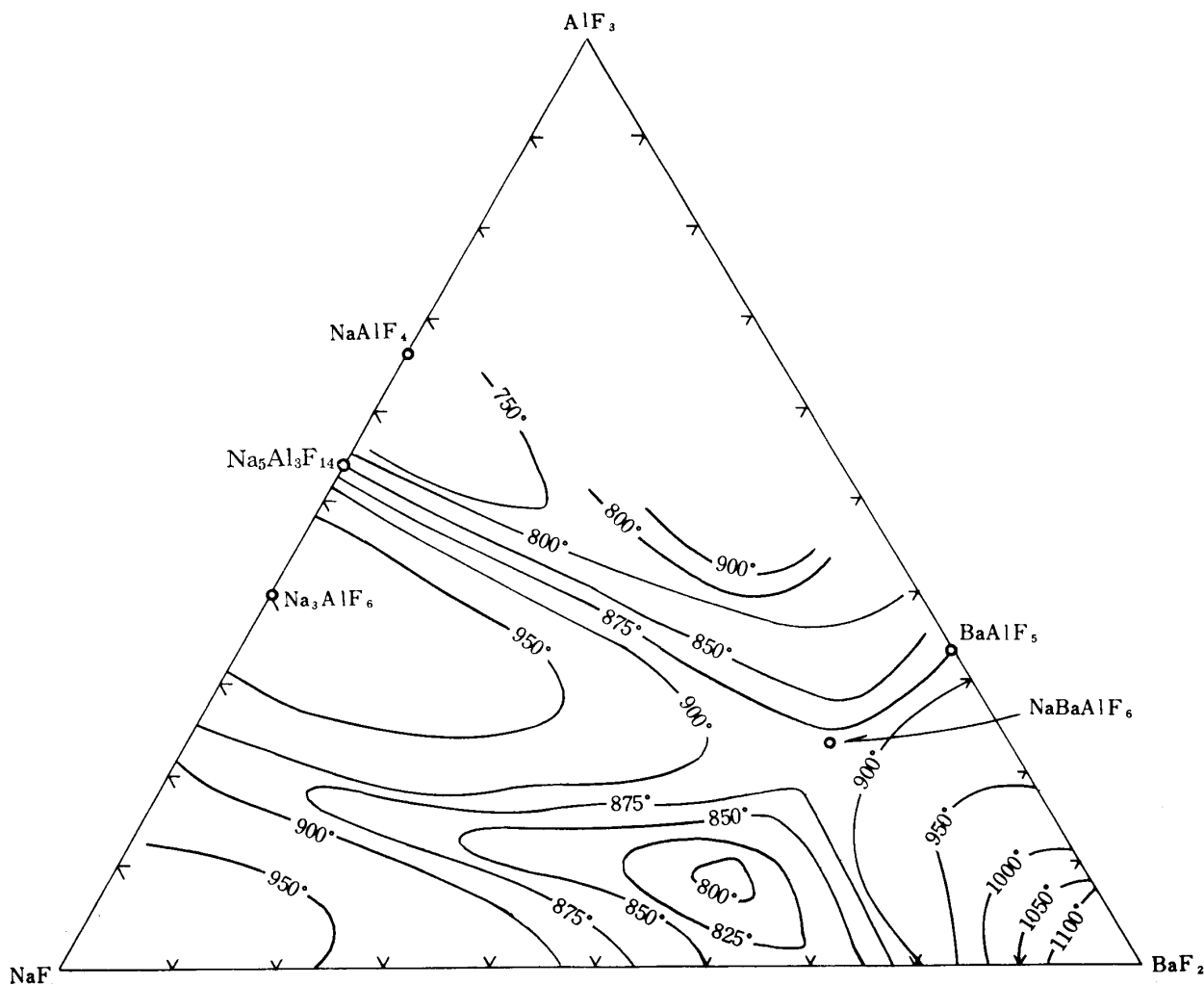
試料の NaF , BaF_2 および AlF_3 はそれぞれ森田化学工業K.K. 一級試薬を 110°C で乾燥して用いた.

2.2 実験方法

実験方法は前報²⁾と同じく, つぎのようなアルキメデスの原理による「沈み」を用いる方法によった. 所定の組成をもった混合塩を白金ルツボ中で溶融し, この中に直径 10mm の白金球を沈め, これを直径 0.4mm の白金線で直示天秤に吊して, 昇温側および降温側から所要温度での沈みの重量変化を求めた. なおこの場合も前報と同じく, 塩浴の酸化を防止するため, 電気炉に蓋をし, 乾燥アルゴン雰囲気中で実験を行なった.

3. 実験結果および考察

密度測定に先だって本混合溶融塩系の等温液相面を第1図に示す¹⁾. この系は前報に述べたよう



第1図 $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{AlF}_3$ 系の液相線図

に $\text{NaF}-\text{BaCl}_2-\text{AlF}_3$ 3元系に比べ全組成域にわたって一般に融点が高く, 800°C より低い融点を示す組成は見出しがたい.

本系の密度測定も前述のように, 比較的低融点組成領域について実験を行なった.

温度変化による密度変化の一例として NaF 40%, BaF_2 50%, AlF_3 10% (以下すべて wt% とす) の組成の浴の測定結果を第1表に示す。

第1表 NaF (40%) - BaF_2 (50%) - AlF_3 (10%) 系の密度の温度変化

温 度 (°C)	密 度 (g/cc)			
	第1回測定 (冷却)	第2回測定 (加熱)	平 均 値	誤 差 (%)
860	2.970	2.970	2.970	0.00
870	2.962	2.964	2.963	+0.03
880	2.956	2.956	2.956	0.00
890	2.943	2.948	2.946	-0.10
900	2.935	2.939	2.937	+0.07
910	2.929	2.932	2.931	-0.07
920	2.922	2.922	2.922	0.00
930	2.911	2.913	2.912	+0.03
940	2.906	2.906	2.906	0.00
950	2.896	2.896	2.896	0.00

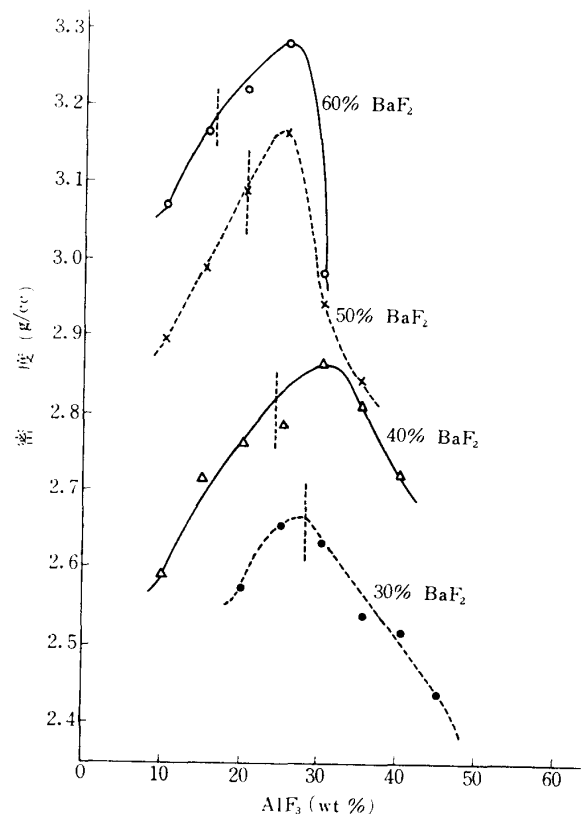
測定の誤差は主として炉内の対流, 懸垂白金線への蒸着塩などに原因すると考えられる。

950°C における密度の測定結果を第2図に示す。3成分のうち, BaF_2 をそれぞれ 30%, 40%, 50%, および 60% 加えた系で, NaF と AlF_3 との組成を変えた場合の密度の変化を示した。図の横軸は AlF_3 の % を示し, 縦軸は密度を示す。縦の点線と各試料の密度の変化の曲線との交点は氷晶石組成 (重量比で $\text{NaF} : \text{AlF}_3 = 60 : 40$)

に相当する。 NaF - BaF_2 - AlF_3 系の密度はやはり BaF_2 添加量の増加にしたがって増大しており, BaF_2 添加量が一定の場合は氷晶石組成の右側 (AlF_3 過剰) に密度の極大値がある。このことは氷晶石より NaF 過剰のところに密度の極大値を示す NaF - AlF_3 2元系熔融塩の場合と異なった傾向を示している。

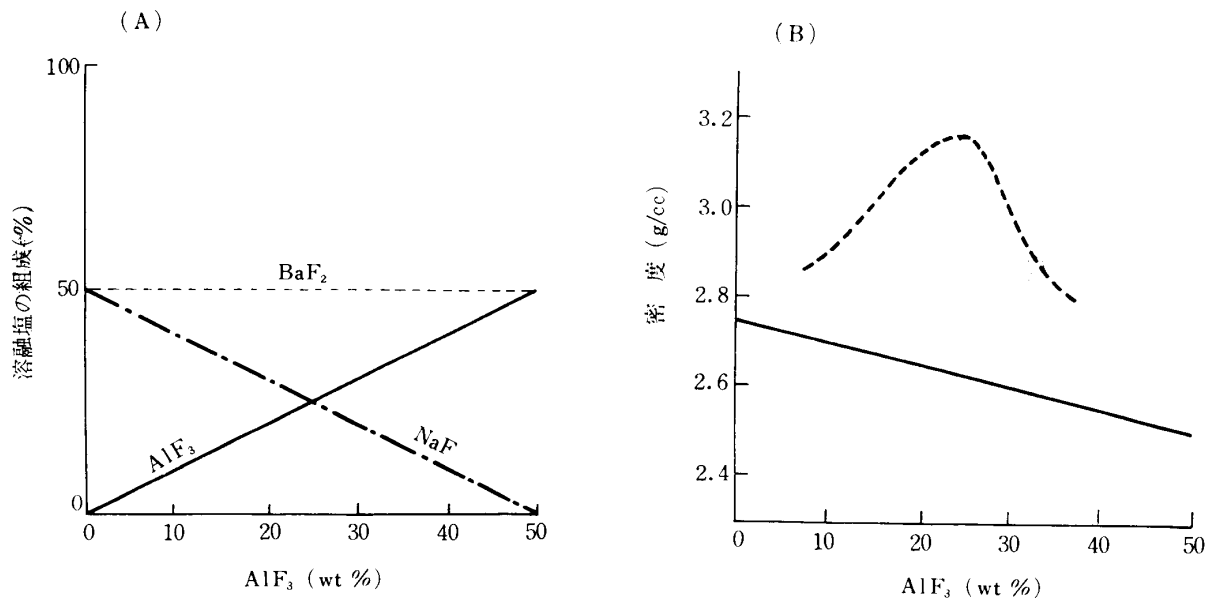
この系についても前報の NaF - BaCl_2 - AlF_3 系と同じように, その熔融塩組成について2,3のモデルを考え, BaF_2 50% 系を例にとって密度の加成性を検討した。これの計算法や各単独熔融塩の密度などは前報と同じ考えかたに従った。

まず (モデル1) として NaF , BaF_2 および AlF_3 は互いに反応しない場合を考える。この場合の組成比は第3図Aのようになる。前報²⁾ (5)式から計算密度を求めると同図Bとなる。 AlF_3 の添加量の増加に従って計算密度は2.75から2.51へ単調に減少する。点線で示した曲線は第2図の実測密度であるので, この場合の計算密度は実験結果と一致しない。

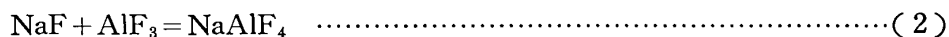
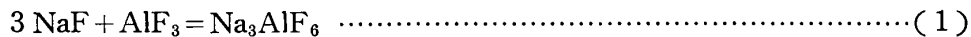


第2図 NaF - BaF_2 - AlF_3 系における密度測定図 (950°C)

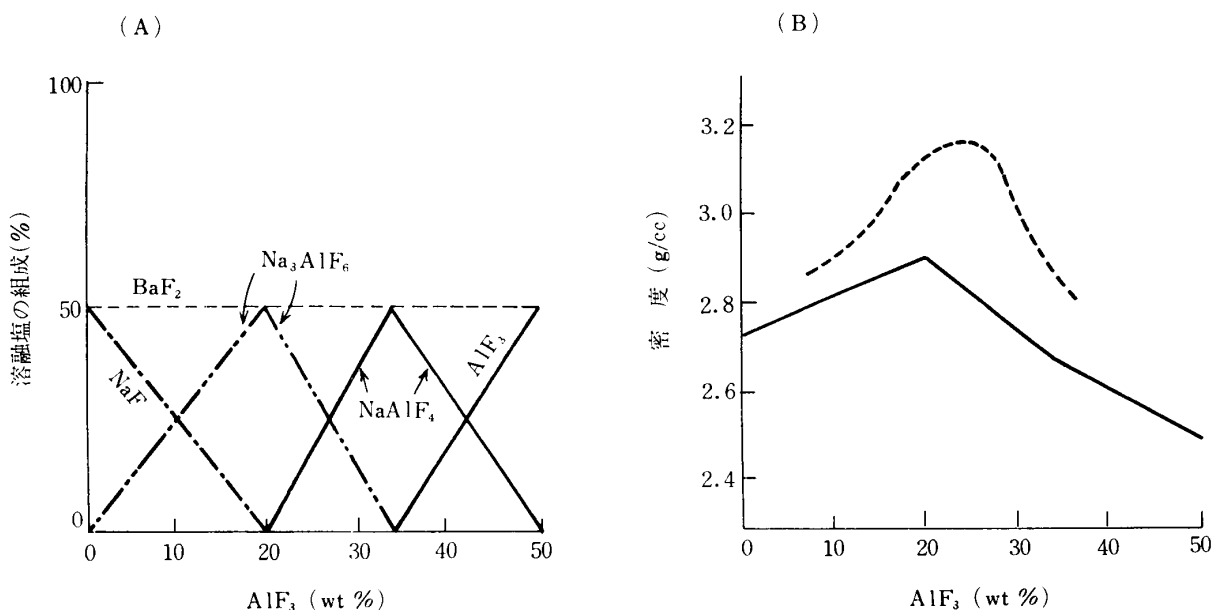
つぎに (モデル 2) として, $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 2元系で Na_3AlF_6 と NaAlF_4 が生成し, BaF_2 はこの系の単純な希釈剤と考える.



第3図 $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{AlF}_3$ 系溶融塩 (BaF_2 50%) の組成比と計算密度 (モデル1: NaF , BaF_2 , AlF_3 が互いに反応しないと考えた場合)



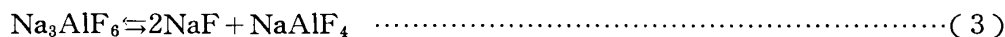
組成比および計算密度は第4図Aおよび同図Bようになる. 実測密度の極大値は AlF_3 25% 附近にあるが, 計算密度の極大値は $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{BaF}_2$ に相当する AlF_3 20% 附近にあって, 両者の



第4図 $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{AlF}_3$ 系溶融塩 (BaF_2 50%) の組成比と計算密度 (モデル2: $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 2元系で Na_3AlF_6 , NaAlF_4 が生成され, BaF_2 は単純希釈剤と考えた場合)

極大値の位置も多少ずれており, あまり良い一致とは言えない.

(モデル 3) としては, NaF-AlF_3 2 元系で, Na_3AlF_6 と NaAlF_4 が生成され, 過剰の NaF (あるいは AlF_3) と BaF_2 は単なる希釈剤である. そしてつぎの(3)式の反応による Na_3AlF_6 の解離を考えて各化学種の活量を求めた場合^{3) 4)} について検討する.



まず $\text{NaF-BaF}_2\text{-AlF}_3$ 系を $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-BaF}_2$ 系になおして考える. ここで Na_3AlF_6 を n_0 モル, NaF を n_1 モル, BaF_2 を n_2 モルとし ($n_0 + n_1 + n_2 = 1$ モル), 氷晶石の解離度を α とすると, 各イオン種のイオン分率 N_i はつぎの(4)式で示される.

$$\begin{aligned} N_{\text{Na}^+} &= \frac{3n_0 + n_1}{1 + 2n_0}, \quad N_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{n_2}{1 + 2n_0}, \quad N_{\text{AlF}_6^{3-}} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{1 + n_2 + 2n_0\alpha} \\ N_{\text{AlF}_4^-} &= \frac{n_0\alpha}{1 + n_2 + 2n_0\alpha}, \quad N_{\text{F}^-} = \frac{n_1 + 2n_2 + 2n_0\alpha}{1 + n_2 + 2n_0\alpha} \quad \cdots \cdots \cdots (4) \end{aligned}$$

ここで, イオン性融体に関する Temkin 模型⁵⁾によると, 融体中の化学種の活量はつぎの(5)式に示すようにイオン分率の積であらわされる.

$$a_{\text{M}_1\text{m}\text{X}_1\text{n}} = (N_{\text{M}_1})_{\text{m}} \cdot (N_{\text{X}_1})_{\text{n}} \quad \cdots \cdots \cdots (5)$$

したがって氷晶石の解離定数 K_D は(6)式で示される.

$$K_D = \frac{a_{\text{NaAlF}_4} \cdot a_{\text{NaF}}^2}{a_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}} = \frac{N_{\text{AlF}_4^-} \cdot N_{\text{F}^-}^2}{N_{\text{AlF}_6^{3-}}} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \cdot \left(\frac{n_1 + 2n_2 + 2n_0\alpha}{1 + n_2 + 2n_0\alpha} \right)^2 \quad \cdots \cdots \cdots (6)$$

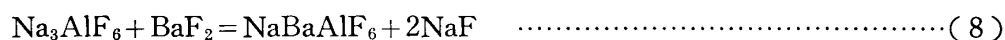
K_D の値としては 1000°C で 0.09 という文献値³⁾ を用いた. (6) 式にこの K_D および n_0 , n_1 , n_2 の値を代入して解離度 α を求めた結果を第2表に示す.

第2表 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-BaF}_2$ 系における Na_3AlF_6 の解離度 (1000°C)

初めに加えた混合塩の組成 (wt. %)			解 離 度 α
NaF	BaF ₂	AlF ₃	
45	50	5	0.089
40	50	10	0.098
35	50	15	0.115
30	50	20	0.145

第2表の α を (4) 式および (5) 式に代入して求めた各成分の活量 (%) を第5図Aに示す. この組成比より求めた計算密度を同図 B に示す. 計算密度は単調に減少しており, 実測密度の傾向と一致しない.

そこで(モデル 4)として, BaF_2 との化合物が生成される場合について考えた. すなわち $\text{NaF-BaF}_2\text{-AlF}_3$ 系における Ba 塩の化合物として, 次式の何れかの反応によって NaBaAlF_6 の生成を仮定した.

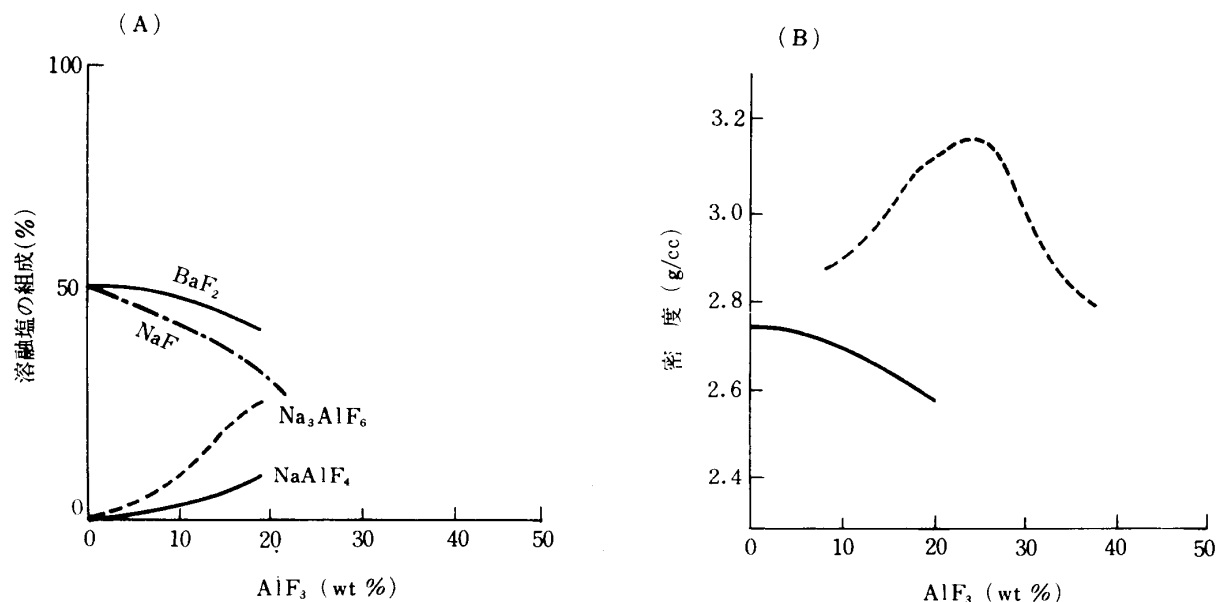
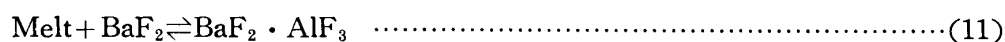


3) W. B. Frank, & L. M. Foster : J. Phys. Chem., **64** (1960), 95.

4) W. B. Frank, & L. M. Foster : ibid., **64** (1960), 310.

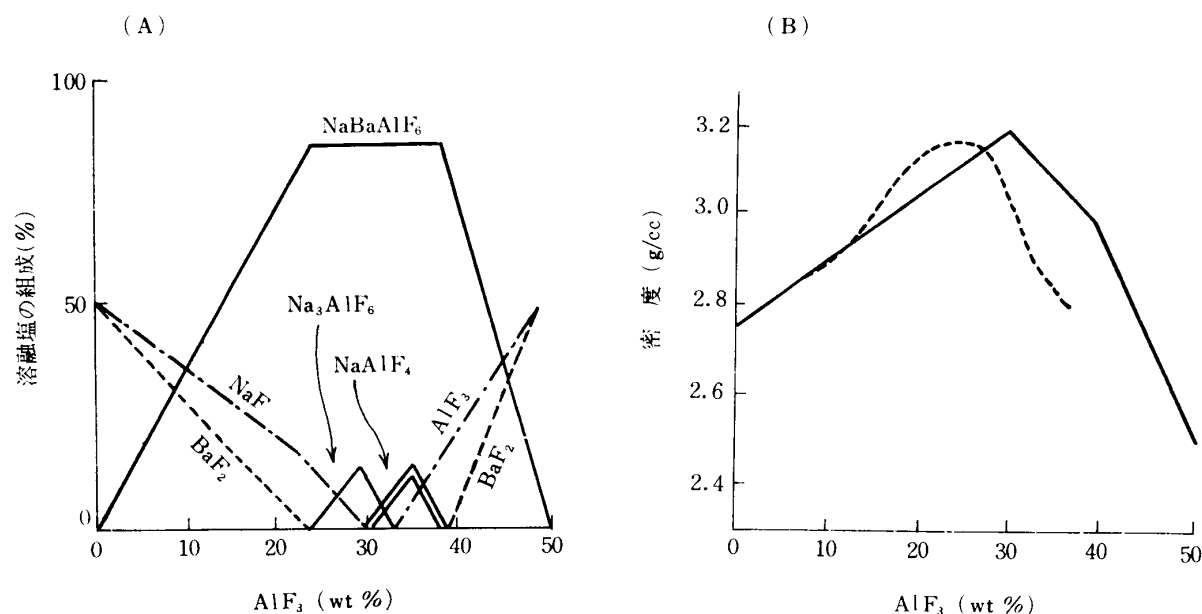
5) 吾妻潔訳: 熔体の物理化学, (1959), 53. 日本鉱業会.

(10) 式中の BaAlF_5 は $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ 2元系において 855°C で生成する化合物である¹⁾.



第5図 $\text{NaF-BaF}_2\text{-AlF}_3$ 系溶融塩 (BaF_2 50%) の組成比と計算密度 (モデル3: NaF-AlF_3 2元系で Na_3AlF_6 , NaAlF_4 が生成され, さらに Na_3AlF_6 の解離を考えた場合)

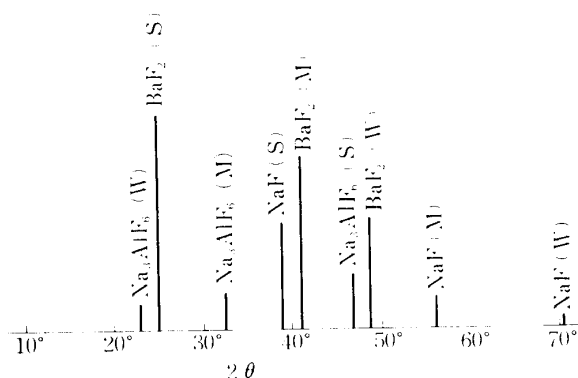
以上の何れかの反応による NaBaAlF_6 の生成が Na_3AlF_6 や NaAlF_4 などの生成反応に優先すると仮定して組成比を求めると第6図Aのようになる. そして計算密度は同図Bに示すように.



第6図 $\text{NaF-BaF}_2\text{-AlF}_3$ 系溶融塩 (BaF_2 50%) の組成比と計算密度 (モデル4: NaBaAlF_6 なる化合物が生成されたと考えた場合)

実測密度の傾向と良好な一致を示している.

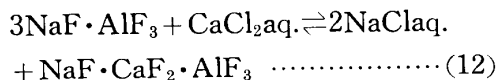
このモデルをさらに検討する意味で、 $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{AlF}_3$ 3元系溶融塩の数種の組成の試料につ



第7図 NaF 50%, BaF_2 30%, AlF_3 20%の溶融塩のX線回折

いてX線回折を行なった。その結果を第7図から第9図に示す。

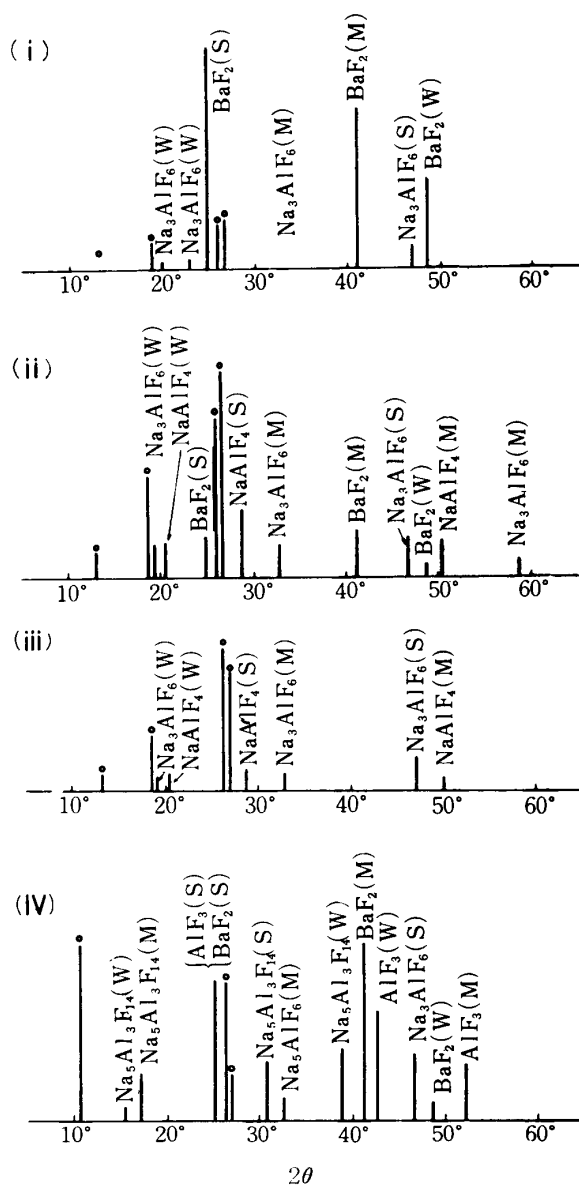
$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{BaF}_2-\text{AlF}_3$ の組成範囲に属する成分のX線回折を示した第8図には、何れも共通した未知のピーク（同図中の○印）が認められる。これは NaF , BaF_2 , AlF_3 , NaAlF_4 , Na_3AlF_6 , BaAlF_5 などの何れのピークとも異なり、ASTM カードにも概当する化合物が見当らないものであり、新しい化合物 NaBaAlF_6 に相当するものと考えられる。A.Nöllner⁶⁾は粉末氷晶石を 100°C で CaCl_2 の濃厚水溶液によって3ヶ月浸出を行ない、水洗いしたのち 100°C で乾燥し



という可逆反応によって NaCaAlF_6 という化合物を生成したと報じている。したがってこれと類似の化合物 NaBaAlF_6 も存在し得るものと考えられる。なお第9図には別の未知のピークがみられ、これは前に述べた化合物 BaAlF_5 に相当するピークと考えられる。これについても F.Röder⁶⁾は氷晶石に BaCl_2

と NaCl を加えて溶融し、ほぼ BaAlF_5 に相当する組成の結晶をつくったと報じている。

以上のX線回折の結果を一覧図にまとめたものが第10図である。これからわかるように、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{NaF}-\text{BaF}_2$ に囲まれた組成範囲では未知化合物のピークは認められない。このことから、この化合物の生成反応は、(モデル4)で述べた反応のうち(9)式の反応すなわち



第8図 $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{AlF}_3$ 3元系溶融塩のX線回折

(i) NaF 20%, BaF_2 60%, AlF_3 20%系

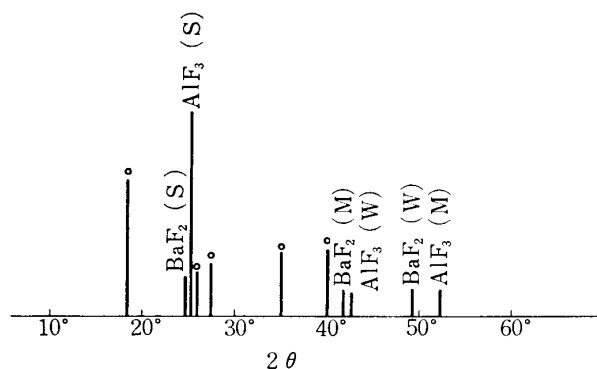
(ii) NaF 27.5%, BaF_2 37.5%, AlF_3 35%系 (Hoopes浴)

(iii) NaF 13.9%, BaF_2 58.3%, AlF_3 27.8%系 (モル比 1:1:1)

(iv) NaF 20%, BaF_2 30%, AlF_3 50%系

6) J.W. Mellor: *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, V, (1960), 308. Longmans.

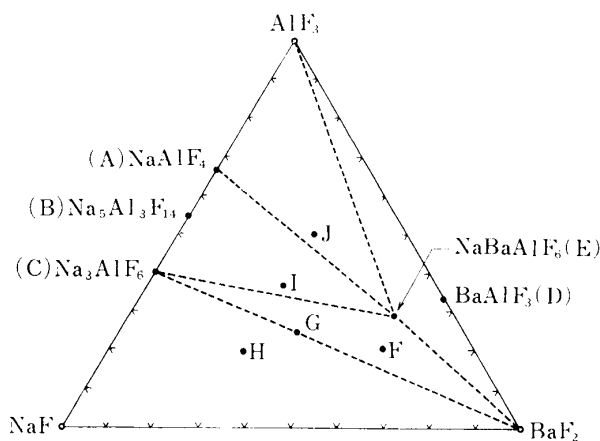
$\text{NaAlF}_4 + \text{BaF}_2 \rightarrow \text{NaBaAlF}_6$ によると考えるのが適当のようである。



第9図 BaF_2 67.7% AlF_3 32.3% (モル比 1:1) の溶融塩のX線回折

$\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{AlF}_3$ 系溶融塩における化合物 NaBaAlF_6 の生成反応については、さらに他のいろいろな方法を用いて実験、検討する必要があるが、X線回折の結果などから、本3元系は溶融によって第11図に示すような複雑な多元系に変化すると考えられる。

前に述べた(モデル4)では NaBaAlF_6 の生成反応が全領域について最優先すると仮定したのであるが、この点を修正して、まず氷

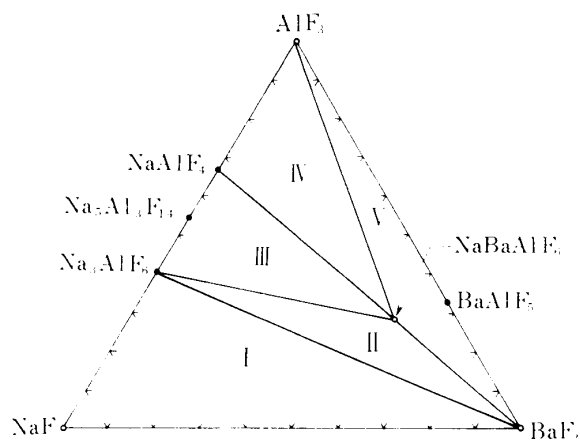


試料	溶融前の混合塩組成	溶融後の塩のX線回折ピーク
A	NaF 33.3%, AlF_3 66.7% (モル比 1:1)	Na_3AlF_6 , AlF_3 (NaAlF_4)
B	NaF 45.5%, AlF_3 54.5% (モル比 5:3)	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$
C	NaF 60%, AlF_3 40% (モル比 3:1)	Na_3AlF_6
D	BaF_2 67.7%, AlF_3 32.3% (モル比 1:1)	BaF_2 , AlF_3 , BaAlF_5 (?)
E	NaF 13.9%, BaF_2 58.3%, AlF_3 27.8% (モル比 1:1:1)	NaBaAlF_6 (?), Na_3AlF_6 , NaAlF_4
F	NaF 20%, BaF_2 60%, AlF_3 20%	BaF_2 , Na_3AlF_6 , NaBaAlF_6 (?)
G	NaF 36.3%, BaF_2 39.6%, AlF_3 24.1% (モル比 3:1:1)	BaF_2 , Na_3AlF_6
H	NaF 50%, BaF_2 30%, AlF_3 20%	NaF , BaF_2 , Na_3AlF_6
I	NaF 27.5%, BaF_2 35%, AlF_3 37.5%	NaAlF_4 , Na_3AlF_6 , NaBaAlF_6 (?), BaF_2
J	NaF 20%, BaF_2 30%, AlF_3 50%	AlF_3 , BaF_2 , NaBaAlF_6 (?), $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, Na_3AlF_6

第10図 $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{AlF}_3$ 系化合物のX線回折一覧

晶石が生成されてから、つぎに NaBaAlF_6 が生成されると考えた場合の(モデル5)を仮定する。

このモデルによって、組成比および計算密度を求めると第12図のようになり、実測密度と比較的
よい一致を示す。

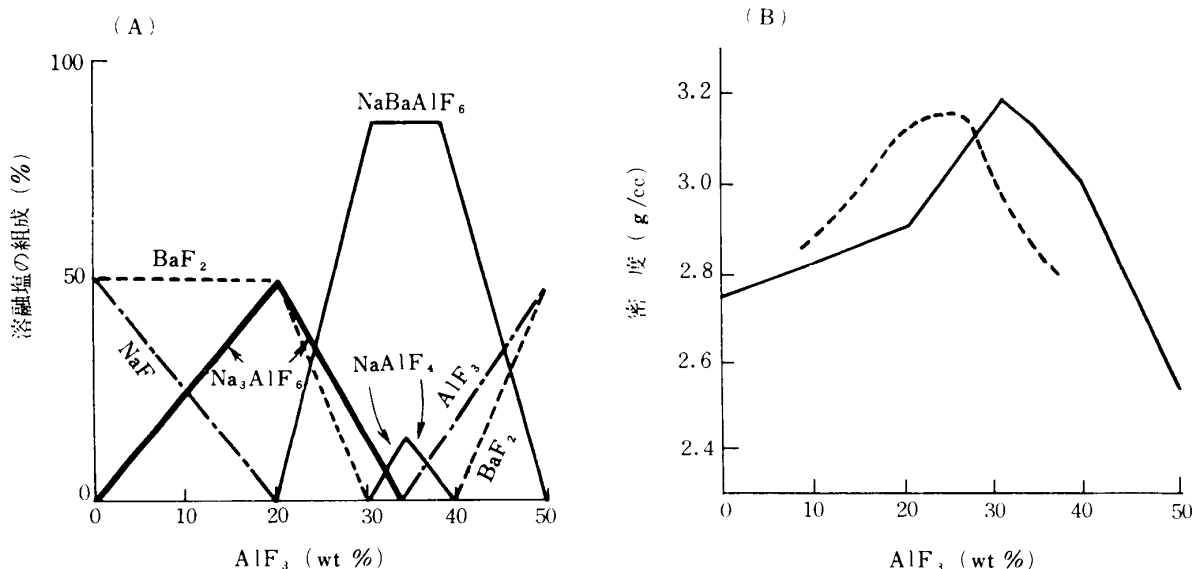


第11図 NaF-BaF₂-AlF₃ 系混合塩の溶融による組成変化

- 領域Ⅰ : NaF + BaF + Na₃AlF₆
 領域Ⅱ : BaF + Na₃AlF₆ + NaBaAlF₆
 領域Ⅲ : NaAlF₄ + Na₃AlF₆ + NaBaAlF₆
 領域Ⅳ : AlF₃ + NaAlF₄ + NaBaAlF₆
 領域Ⅴ : AlF₃ + BaF + NaBaAlF₆

Hoopers 法においては、
高純度アルミニウム陰極お
よびアルミニウム銅合金陽
極の密度は 1000°C (操業
温度の附近) において、そ
れぞれ 2.29g/cc および
2.8g/cc であり⁷⁾、したが
って電解浴の密度としては
2.4 ~ 2.7g/cc の範囲であ
ることが望ましい。

このような条件を満たす領
域は第13図の斜線で示した
範囲に相当し、密度と融点
だけからは Hoopers 浴の組

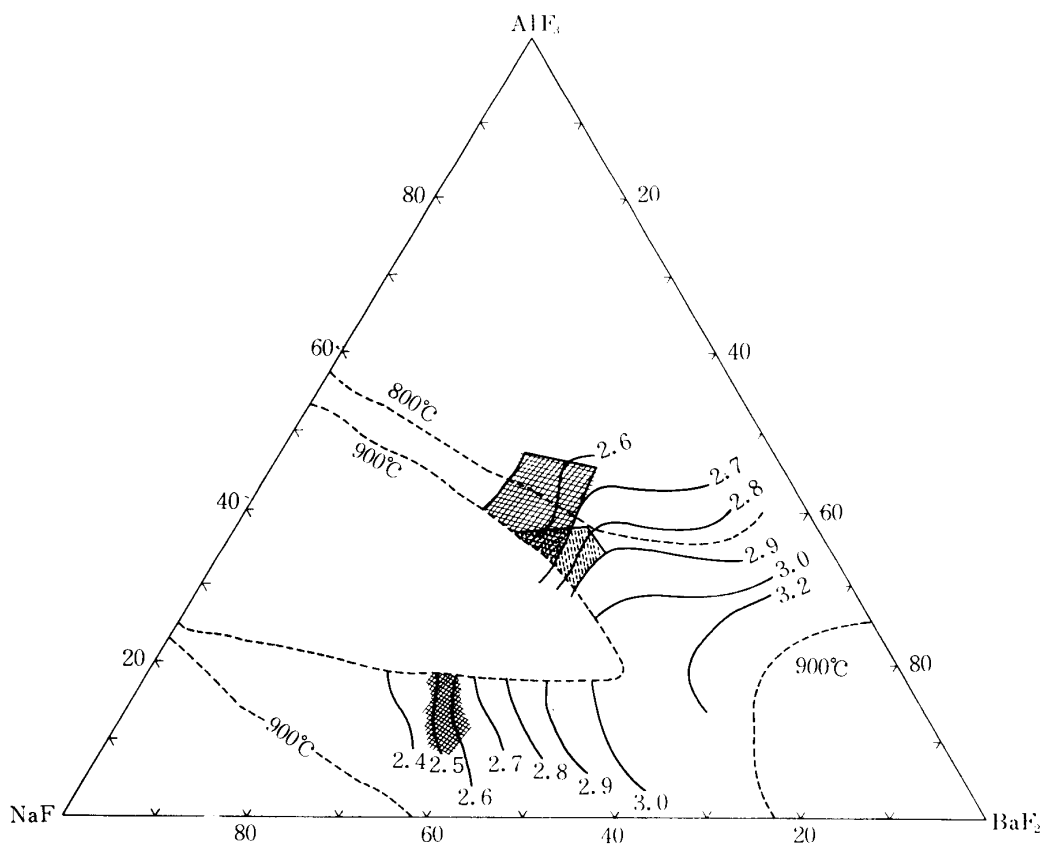


第12図 NaF-BaF₂-AlF₃ 系溶融塩 (BaF 50%) の組成比と
計算密度 (モデル 5 : Na₃AlF₆ が生成されてから、
NaBaAlF₆ が生成されると考えた場合)

成範囲のほかに NaF 50~57%, BaF₂ 30~40%, AlF₃ 8~18% の附近にも適当な領域が見出
される。

さらに電気伝導度などの諸性質も検討して、電解浴の適当な組成が決定されることは、何れの

混合熔融塩系についてもいうまでもないことである。



第13図 NaF-BaF₂-AlF₃ 系の密度 (950°C)

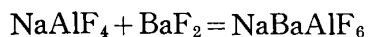
4. 総 括

アルミニウム精製法の一つである三層式熔融塩電解法の電解浴のうち、NaF-BaF₂-AlF₃系 (Hoopes 浴) 熔融塩の密度を白金球「沈み」を用いて測定した。得られた結果をまとめると、

1) 本3元系熔融塩では BaF₂ の含有量が増すにしたがって密度は大きくなる。950°C における密度が 2.4~2.8g/cc の範囲にあるのは、BaF₂ 30~40% の部分であり、これより BaF₂ 含有量が少ない領域は融点高く、50%以上のところは密度が陽極合金より大きくなるおそれがある。

2) この3元系で BaF₂ 含有量が一定の場合は、NaFとAlF₃の組成比が Na₃AlF₆ 組成よりも幾分 AlF₃ の多い附近に密度の極大値が認められた。

3) X線回折その他の結果から、つぎのような反応が起り得ることが考えられた。



4) 密度の加成性を仮定して求めた計算密度と実測密度の組成による変化の傾向には良好な一致が認められた。

5) 本3元系熔融塩では Hoopes 浴に相当する領域のほかに、NaF 50~57%, BaF₂ 30~40%, AlF₃ 8~18% の附近も電解浴として使用できるのではないかと考えられる。

本研究を行なうにあたって御指導をいただいた東北大学名誉教授小野健二先生に深謝いたします。また種々有益な御教示と助言を与えられた東北大学選鉱製錬研究所松島知夫助教授に感謝いたします。さらに実験に協力された本学佐藤敏彦講師、中村みやし助手、ならびにX線回折を実施された島津製作所東京研究所大野勲氏にお礼を申し上げます。